

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-90674

⑪ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月16日

D 06 M 11/83

C 23 C 14/06

14/20

// D 06 M 101:36

8722-4K

8722-4K

9048-4L D 06 M 11/00

F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属又は金属化合物被覆全芳香族ポリエステル繊維の製造方法

⑮ 特 願 平1-226697

⑯ 出 願 平1(1989)8月31日

⑰ 発 明 者 保 城 秀 樹 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
 ⑰ 発 明 者 遊 佐 伸 彦 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
 ⑰ 発 明 者 船 曳 宏 直 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
 ⑰ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑰ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

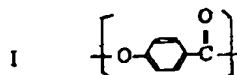
1. 発明の名称

金属又は金属化合物被覆全芳香族ポリエステル繊維の製造方法

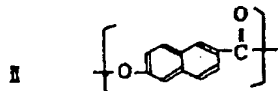
2. 特許請求の範囲

(1) スパッタリングにより全芳香族ポリエステル繊維の表面に金属又は金属化合物を付着させることを特徴とする金属又は金属化合物被覆全芳香族ポリエステル繊維の製造方法。

(2) 全芳香族ポリエステル繊維が、



及び



の反復単位からなる請求項1記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐食性に優れた高強力高弾性繊維の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

最近、高強力高弾性繊維として全芳香族ポリアミド繊維や全芳香族ポリエーテルアミド繊維がロープ、コード或いは補強材として各種産業資材用途に用いられている。しかしながら、これらの全芳香族系高強力高弾性繊維に共通する欠点は、紫外線によつて劣化を起し、耐食性が悪いと言う点である。このために折角繊維が高強力高弾性を持つていながら、直接日光に晒される屋外には長期間使用出来ず、その特性が充分生かされていない。

(発明が解決しようとする課題)

これらの全芳香族系高強力高弾性繊維の耐食性を向上させるために、色々な方法が試みられている。例えば、単繊維、ヤーン、コード、ロープ或いは織物等をカーボンや紫外線吸収剤を混合したポリオレフィン系のポリマーで被覆する方法であり、またコード、ロープ或いは織物等の外層部分を比較的耐食性の良い他のポリオレフィン系繊維層でカバーする方法である。しかしながら、これ

らの方法を用いても、長期間における物性の低下は免れず、効果が不十分である。しかも他のポリマーで被覆することによつて強力利用率が低くなつたり、耐熱性や融熱性に問題がある。

(課題を解決するための手段)

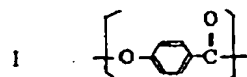
我々は、高強度高弾性繊維の耐侯性を向上させる方法として種々検討した結果、繊維表面に金属被膜を形成し、紫外線を遮蔽することが最も効果があることを究明した。

繊維表面に金属被膜を形成する方法としては、金属フィルムを張り合わせる方法、真空蒸着法、イオンブレーティング法あるいは無電解メッキ法などがある。しかしながら、これらの方法は繊維のドレープ性が損われたり、金属と繊維との接合強力に問題があるため、容易に剥離してしまう。これらの原因から、スパッタリング法によつて金属被膜を形成する方法が最も効果が高いことが判明した。

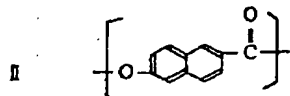
我々は種々の高強度高弾性繊維に対し、各種の金属をスパッタリングすることを試みた。その結

が主鎖中に導入されることとなるモノマーからなる重合体を繊維化したものであつて該モノマーとしては、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、ビスフェノール、テレフタル酸等が挙げられる。このような全芳香族ポリエステルはいわゆる溶融液晶を形成するものである。スパッタリングのし易さを考慮すると、水分率は2%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。

繊維の製造性や、繊維強度、繊維弾性率、耐熱性、耐摩耗性等の繊維物性を考慮すると、全芳香族ポリエステル繊維の構造としては



及び



の反復単位からなるものが最も好ましい。そしてそのなかでもI:IIのモル比が20:1~1:1の範囲内にあるものが特に好ましい。

果、全芳香族ポリアミド繊維や全芳香族ポリエステルアミド繊維等のアラミド系繊維は、吸水率が高いために、繊維を絶乾状態に保つことが極めて困難であり、また一度乾燥してもスパッタリング処理中に吸水してしまい、繊維に均一にスパッタリングすることが困難であつた。このために、対象とする高強度高弾性繊維は、吸水率が非常に小さい全芳香族ポリエステル繊維が極めて優れていることを見出した。

すなわち本発明は、スパッタリングにより全芳香族ポリエステル繊維の表面に金属又は金属化合物を付着させることを特徴とする金属又は金属化合物被覆全芳香族ポリエステル繊維の製造法である。

本発明にて記載される全芳香族ポリエステル繊維とは、一般にヤーンのヤング率が400g/dt以上でかつ破断強力で20g/dt以上の、いわゆる高強度高弾性繊維に分類されるポリエステル繊維であつて、構成モノマーの90モル%以上が芳香環含有モノマーであり、重合した場合にその芳香環

本発明において、繊維に被覆される金属としてはステンレス鋼、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、銅、コバルト、ジルコニウム、銀、白金等の金属及び金属合金或いは金属酸化物が用いられるが、耐侯性及び耐久性の点から考慮すると金属あるいは金属合金とりわけステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、なかでもステンレス鋼がより好ましい。

スパッタリングによつて形成される金属層の厚みとしては、100~10000Åの範囲で任意に選択する事が出来る。厚みが100Å以下では、紫外線の遮蔽効果が小さく、また厚みが10000Å以上では、有機繊維としてのドレープ性が損われてしまう。

使用する繊維は、すべてが全芳香族ポリエステル繊維であることが望ましいが、用途に合わせて他の繊維、例えば炭素繊維、無機繊維或いは有機合成繊維を少量混合しても構わない。

被覆される繊維の形態としては、特に限定されるものではなく、紡績糸、フィラメント、コード、

ローブ、織物、不織布、紙、編物等種々の形態が可能である。スパッタリングの方法としては、全芳香族ポリエステル繊維を種々の形態にした後に、スパッタリングしても構わないし、単繊維或いはヤーンでスパッタリング処理した後、各種の形態をとつても構わない。また、スパッタリングによつて形成された金属被覆面が移動しないように、前もつて繊維に樹脂をコートしてスパッタリングを行なつたり、スパッタリングした後に樹脂をコートしても構わない。また、織物、不織布、紙、編物等に関しては、用途に合わせて片面だけスパッタリングしても構わないし、両面にスパッタリングしても良い。

本発明におけるスパッタリング条件は次の通りである。

スパッタリングに使用するガスとしては、アルゴンガス、ネオン、キセノン等の不活性ガスを用いる。同ガスの圧力は $3 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-2}$ Torrである。ガスの圧力が 9×10^{-2} Torr以上ではプラズマ現象が発生し、また 3×10^{-4} Torr以下では

も物性の低下がない。

(2) 電気伝導性に優れるために、電磁波遮蔽材、帯電防止材、発熱材としても利用出来る。

(3) 色合が鮮やかでメタリック調であるため、装飾品にも応用可能である。

(4) 耐蝕性及び耐薬品性に優れるため、種々の形態で、防護材や保護材に使用可能である。

以下実施例によつて本発明を詳細に説明する。

実施例 1

前記式の繰返し単位 I : II = 3 : 1 からなる全芳香族ポリエステル繊維(ヤーン物性; 強度 25 g/d, ヤング率 610 g/d) のヤーン 1000 d / 200 f を経糸及び緯糸として用いて、インチ当りそれぞれヤーン 20 本ずつ打込んで平織りの織物を製造した。織物の目付は 170 g/d²、厚みは 0.15 mm であつた。この基布に下記条件で、金属を両面にスパッタリングした。

金属; ステンレス鋼

真空度; 2.0×10^{-5} Torr

Ar 圧; 9.0×10^{-4} Torr

スパッタリングが困難だからである。印加電圧はスパッタリング可能な範囲であれば、特に限定されないが、500~1000V であることが好ましい。

全芳香族ポリアミド繊維や全芳香族ポリエーテルアミド繊維は、例えば織物で評価した場合、通常屋外暴露3ヶ月で強力保持率が50%程度に低下する。また、その表面にカーボンを混合したポリオレフィン系のポリマーで被覆していてもせいぜい70%程度である。しかしながら、本発明に記載される方法によつて、ステンレス鋼をスパッタリング処理した全芳香族ポリエステル繊維は、金属層が紫外線をほぼ完全に遮断してしまうために、耐蝕性は極めて優れており、屋外暴露6ヶ月を経過した後も90%以上の強力保持率を有していた。

(発明の効果)

本発明によつて得られる耐候性の優れた高弾力高弾性繊維は、次のような特長を有する。

(1) 高弾力で高弾性繊維であり、しかも優れた耐候性を有するために、屋外で長期間使用して

スパッタリング電力; 500V × 1A

スパッタリング時間; 7 min

金属層の厚み; 200 Å

スパッタリング後の織物を、サンシャインウエザーメーター WELLSUN-HC 型(スガ試験機製)に100時間、200時間、500時間かけ、耐候性を調査した。得られたデータを第1表に示す。

実施例 2

前記式の繰返し単位 I : II = 3 : 1 からなる全芳香族ポリエステル繊維(フィラメント物性; 1000 d / 1 f, 強度 27 g/d, ヤング率 600 g/d) のモノフィラメント 1000 d / 1 f を経糸及び緯糸として用いて、インチ当りそれぞれヤーン 20 本ずつ打込んで平織りの織物を用いた。織物の目付は 170 g/d²、厚みは 0.20 mm であつた。この基布に実施例 1 と同条件で、金属を両面にスパッタリングし、耐候性を調査した。その結果を第1表に示す。

比較例 1

全芳香族ポリアミド繊維（商品名“ケブラー29”）ヤーン物性；1500d/1000f，強度21g/d，ヤング率560g/d）のヤーン1500d/1000fを縦糸及び横糸として用いて、インチ当りそれぞれヤーン14本ずつ打込んで平織りの織物を用いた。織物の目付は180g/㎡、厚みは0.20mmであつた。この基布に実施例1と同様に金属をスパッタリングしようと試みたが、全芳香族ポリアミド繊維は乾燥が困難であり、かつスパッタリング処理中に吸水するため、実質的にはスパッタリング処理が不可能であつた。その結果を第1表に示す。

比較例2

比較例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維織物にスパッタリングを行なわないで、耐候性を調査した。その結果を第1表に示す。

比較例3

実施例1と同様の全芳香族ポリエステル繊維織物にスパッタリングを行なわないで、耐候性を調査した。その結果を第1表に示す。

比較例4

ポリエチレンテレフタレート繊維（ヤーン物性；1000d/200f，強度8g/d，ヤング率100g/d）のヤーン1000d/200fを縦糸及び緯糸として用いて、インチ当りそれぞれヤーン20本ずつ打込んで平織りの織物を試作した。織物の目付は170g/㎡、厚みは0.15mmであつた。この基布に実施例1と同様な方法でスパッタリングを行なつて、耐候性を調査した。以下余白

第 1 表

項 目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
素 材	全芳香族 ポリエステル	同 左	全芳香族 ポリアミド	同 左	全芳香族 ポリエステル	ポリエチレン テレフタレート
織 物 形 状	$\frac{1000d}{200f} \times \frac{1000d}{200f}$ 20×20	$\frac{1000d}{1f} \times \frac{1000d}{1f}$ 20×20	$\frac{1500d}{1000f} \times \frac{1500d}{1000f}$ 14×14	同 左	$\frac{1000d}{200f} \times \frac{1000d}{200f}$ 20×20	同 左
目付 (g/㎡)	170	170	180	180	170	170
厚み (mm)	0.15	0.20	0.20	0.20	0.15	0.15
スパッタリング処理 (有/無)	有	有	不可	無	無	有
スパッタリング 使用 金属	ステンレス鋼	同 左	—	—	—	ステンレス鋼
耐 候 性 (強度保持率%)						
0	100	100	—	100	100	100
100	100	100	—	80	75	80
200	95	95	—	63	60	65
500	85	90	—	45	40	55

- 1) 耐候性は、サンシャインクエザーメーターWELL-SUN-HC型（スガ試験機製）にて処理後、強度保持率を測定した。
- 2) 織物の強度は、JIS L 1068 によつて測定した。